

P803181 DE11



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 31 007 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 01 N 31/10**

⑳ Aktenzeichen: 199 31 007.6  
㉔ Anmeldetag: 6. 7. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 25. 1. 2001

DE 199 31 007 A 1

㉗ Anmelder:  
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

㉘ Erfinder:  
Binder, Klaus, Prof. Dr., 73779 Deizisau, DE;  
Marquardt, Klaus-Jürgen, Dipl.-Ing., 73630  
Remshalden, DE; Braun, Tillmann, Dipl.-Ing. (FH),  
73663 Berglen, DE; Knezevic, Aleksandar, Dr., 80538  
München, DE; Busch, Michael-Rainer, 73061  
Ebersbach, DE; Moos, Ralf, Dr., 88048  
Friedrichshafen, DE; Plog, Carsten, Dr., 88677  
Markdorf, DE

㉙ Entgegenhaltungen:  
DE 196 35 977 A1  
US 55 46 004  
US 53 69 956

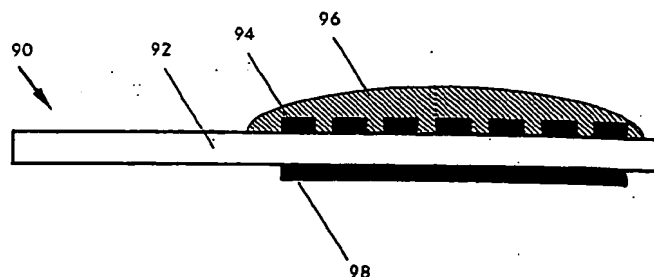
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉚ Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des Speicherzustands eines ammoniakspeichernden SCR-Katalysators

㉛ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Speicherzustands eines ammoniakspeichernden SCR-Katalysators (12, 22), wobei die Änderung mindestens einer physikalischen Eigenschaft des mit dem NH<sub>3</sub>-Speichervorgang sich verändernden SCR-Katalysatormaterials (12, 22) erfaßt wird, wobei die Messung am SCR-Katalysatormaterial (12, 22) selbst erfolgt, indem ein Meßaufnehmer auf den SCR-Katalysator (12, 22) aufgebracht oder in unmittelbaren Kontakt mit ihm gebracht wird und anhand dieser Ergebnisse der Speicherzustand bestimmt wird.

In einer alternativen Ausführung wird ein dem SCR-Katalysatormaterial (12, 22) hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften identisches oder ähnliches Material (96, 101, 116) zusätzlich zum SCR-Katalysatormaterial (12, 22) im Abgasstrom angeordnet, und es wird die Änderung mindestens einer physikalischen Eigenschaft dieses mit dem NH<sub>3</sub>-Speichervorgang sich verändernden Stellvertreterwerkstoffs (96, 101, 116) erfaßt, wobei die Messung am Stellvertreterwerkstoff selbst erfolgt, indem der Stellvertreterwerkstoff (96, 101, 116) auf den Meßaufnehmer aufgebracht oder in unmittelbaren Kontakt mit ihm gebracht wird und anhand dieser Ergebnisse der Speicherzustand des SCR-Katalysators (12, 22) bestimmt wird.



DE 199 31 007 A 1

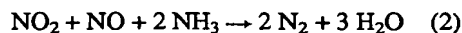
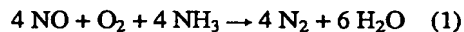
Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Bestimmung des Speicherzustands eines ammoniak-speichernden SCR-Katalysators.

Die Hauptemittenten von Stickoxiden (NOx) in den Industriestaaten sind Verkehr, fossil befeuerte Kraftwerke und Industrieanlagen. Während die Kraftwerks- und Industrie-emissionen immer weiter zurückgehen, tritt der Anteil des Verkehrs immer mehr in den Vordergrund.

Die NOx-Emissionen benzinbetriebener Ottomotoren können durch den Betrieb bei  $\lambda = 1$  und nachmotorischer Abgasreinigung mittels eines Drei-Wege-Katalysators drastisch reduziert werden. Prinzipbedingt besteht diese Möglichkeit beim gemischgeregelten Dieselmotor, der überstöchiometrisch betrieben wird, nicht. Aufgrund des hohen Sauerstoffanteils im Abgas ist bis heute kein Katalysator realisiert, der die NOx-Emissionen ohne Zugabe von Reduktionsmitteln, i. A. Kohlenwasserstoffe oder ammoniakbildende Verbindungen, verringern kann.

Zur Entstickung von Kraftwerksemissionen werden, wie z. B. in DE 24 58 88 beschrieben -, SCR-Verfahren (selektive katalytische Reaktionsverfahren) eingesetzt, um Stickoxide unter Zugabe des Reduktionsmittels Ammoniak (NH<sub>3</sub>) selektiv zu Wasser und Stickstoff umzusetzen. Eine solche Regelung hat sich bei den im Kraftwerksbereich auftretenden langsamen zeitlichen Änderungen des Abgasvolumenstromes und der NOx-Konzentration als geeignet erwiesen.

Die komplizierten, beim SCR-Verfahren ablaufenden Prozesse können mit den Gleichungen (1) und (2) vereinfachend beschrieben werden



In abgewandelter Form kann solch ein SCR-Verfahren auch für die Entstickung von dieselmotorischen Abgasen eingesetzt werden. Für den Einsatz im dieselbetriebenen Kraftfahrzeug, insbesondere im Nutzfahrzeug, werden daher zahlreiche Verfahren zur Stickoxidminderung in Abgasen durch gesteuerte NH<sub>3</sub>-Zugabe beschrieben, z. B. in [1, 2, 3].

Problematisch erweist sich der unbekannte NH<sub>3</sub>-Beladungszustand (Füllstand) des SCR-Katalysators im instationären Betrieb. Er ist gekennzeichnet durch Adsorptions- und Desorptionsphänomene, die sich bei unterschiedlichen Katalysatortemperaturen abspielen. Weiterhin geht auch der Massendurchsatz bzw. die Raumgeschwindigkeit des Abgasstromes und der Gehalt an NOx bzw. NH<sub>3</sub> im Abgas in den Beladungszustand ein. Auch die Alterung des Katalysators ist ein nicht zu vernachlässigender Faktor.

Fig. 1 zeigt schematisch einen Ausschnitt aus einem Querschnitt eines typischen SCR-Katalysators 10. Dabei ist das poröse Katalysatormaterial 12 von vom Abgas durchströmten Kanälen 14, auch "Zellen" genannt, durchzogen. Die Zelldichte solcher Materialien kann bis zu einigen hundert Zellen pro Quadrat-Inch betragen. Das poröse Katalysatormaterial 12 hat bei diesem Aufbau drei Aufgaben: in erster Linie ermöglichen die Katalysatorbestandteile die gewünschten Reaktionsvorgänge innerhalb des verfügbaren Temperaturbereiches, darüber hinaus ergibt sich aus dem extrudierten Material eine mechanisch dauerfeste Einheit, welche keiner zusätzlichen Trägerbestandteile bedarf, und letztlich ermöglicht sie die Adsorption und Desorption von NH<sub>3</sub>.

Bei dem in Fig. 2 gezeigten beschichteten Trägerkataly-

sator 20 ist das eigentliche Katalysatormaterial als Beschichtung 22 auf einem Träger 26, z. B. aus Kordierit bestehend, aufgebracht. Der Träger 26 weist ebenfalls vom Abgas durchströmte Kanäle auf 24.

5 Eine schematische Gesamtansicht 30 eines Katalysators ist in Fig. 3 dargestellt. Das Abgas strömt in z-Richtung.

Wie Fig. 4 entnommen werden kann, besteht ein typisches, hier beispielhaft gezeigtes Katalysatormaterial aus den halbleitenden Metalloxiden Titanoxid (TiO<sub>2</sub>), Vanadiumoxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und Wolframoxid (WO<sub>3</sub>). Diese halbleitenden Metalloxide können ihre physikalischen Eigenschaften, insbesondere ihre elektrischen Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Permittivität mit der chemischen Zusammensetzung oder mit der Anlagerung von Oberflächenladungen 15 NH<sub>3</sub> verändern.

Die dem Katalysator zugeführte NH<sub>3</sub>-Menge wird zum Teil direkt an der Oberfläche mit NOx umgesetzt und der übrige Teil in der porösen Katalysatorschicht adsorbiert. Wird mehr Ammoniak zugeführt, als durch die Reaktion mit 20 NOx umgesetzt werden kann, so kommt es zur Adsorption des überschüssigen Ammoniaks entsprechend dem in Fig. 5a skizzierten Verlauf. Fig. 5a zeigt im Fall A einen am Katalysatoreintritt mit NH<sub>3</sub> gesättigten Katalysator. Angenommen wird beispielhaft ein maximales Adsorptionsvermögen von 4 g NH<sub>3</sub>/kg Katalysatormasse. Die nicht mit NOx reagierende NH<sub>3</sub>-Masse kann fortwährend am Katalysatoreintritt nicht mehr adsorbiert werden und findet im dargestellten Beispiel erst wieder nach ca. 200 mm Katalysatorlänge 25 die Möglichkeit zur Adsorption. Es bildet sich eine "NH<sub>3</sub>-Front", welche über der Katalysatorlänge vom gesättigten Zustand bis zu 0 g/kg abfällt. Bei fortwährendem Überangebot an NH<sub>3</sub> bewegt sich diese "NH<sub>3</sub>-Front" in Richtung Katalysatoraustritt. Im dargestellten Fall A\* wird ein Teil des überschüssigen NH<sub>3</sub> bereits emittiert (NH<sub>3</sub>-Schlupf), obwohl der Katalysator noch nicht über der gesamten Länge 30 gesättigt ist.

Das Adsorptionsvermögen des Katalysators ist abhängig von der Katalysatortemperatur. Fall B in Fig. 5a zeigt die Adsorptionsmenge über der Katalysatorlänge für eine erhöhte Temperatur. Bei annähernd gleichem NH<sub>3</sub>-Schlupf ist 40 die integral gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge im Fall B deutlich vermindert, siehe auch Fig. 5b.

Bei gesteuerter NH<sub>3</sub>-Zugabe erfolgt die Ermittlung des NH<sub>3</sub>-Füllstandes rechnerisch und kann bislang nicht meßtechnisch überprüft werden. Zur Unterbindung von NH<sub>3</sub>-Durchbruch darf aufgrund der relativ ungenauen rechnerischen Erfassung des Füllstandes die Adsorptionsfähigkeit des Katalysators nicht vollständig ausgenutzt werden, es muß zusätzliches Speichervolumen zur Sicherheit vorgehalten werden, welches zusätzlichen Bauraum beansprucht. 50

Bei Fehlfunktionen kann bislang ein erhöhter Füllstand nicht detektiert werden. Änderungen der NOx-Emission des Motors - beispielsweise durch veränderte Umgebungsbedingungen (Luftfeuchte, Lufttemperatur), Motoralterung, 55 Fertigungsstreuungen, usw. -, bzw. Änderungen der Katalysatoreigenschaften (z. B. Alterung, Minderung der Adsorptionsfähigkeit) beeinflussen die im Katalysator zu adsorbierende NH<sub>3</sub>-Masse und werden von der Füllstandsrechnung nicht erfaßt.

Um eine korrekte Dosierungsmenge des Reduktionsmittels Ammoniak bzw. einer ammoniakbildenden Verbindung wie z. B. Harnstoff zu gewährleisten, werden in der Literatur der Einsatz eines oder mehrerer Abgassensoren zur Regelung der Dosierungsmittelmenge vorgeschlagen. So wird 60 in der EP 0 554 766 A1 ein Verfahren vorgestellt, welches einen oder zwei NOx-Sensoren benötigt. In der DE 41 17 143 A1 wird ein Verfahren vorgeschlagen, welches einen NH<sub>3</sub>-Sensor benötigt und in der

DE 42 17 552 C1 ein Verfahren, bei dem sich zwei  $\text{NH}_3$ -Sensoren als notwendig erweisen. Für ein weiteres in der DE 195 36 571 A1 vorgeschlagenes Verfahren ist ein  $\text{NH}_3$ -Sensor ebenfalls unumgänglich.

Alle genannten Verfahren bedienen sich sehr komplexer und kaum alle Eventualitäten abdeckender Regelungsverfahren, da, wie oben aufgeführt, der Beladungszustand des SCR-Katalysators von sehr vielen Betriebsparametern, die auch in starker Weise die Vorgeschichte, d. h. frühere Betriebszustände, beinhalten, abhängt.

Wäre es möglich, den Beladungszustand des SCR-Katalysators mit einem geeigneten Verfahren zu detektieren, könnte damit auf die o. g. Abgassensoren verzichtet werden, bzw. es müßte u. U. nur noch ein  $\text{NH}_3$ -Sensor als Schalter, um eine Fehlfunktion zu diagnostizieren, ins Abgasrohr platziert werden. Auf aufwendige und ungenaue Regelstrategien könnte verzichtet werden. Zusätzlich könnte das Katalysatorvolumen (und damit der erforderliche Bauraum) um jenen Anteil verringert werden, der bei ausschließlich gesteuerten Systemen vorgehalten werden muß, um Überdosierungen infolge ungenauer Berechnung der  $\text{NH}_3$ -Speichermenge im Katalysator zusätzlich adsorbieren zu können und schädlichen  $\text{NH}_3$ -Schlupf unterbinden zu können.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein derartiges Verfahren zur Bestimmung des Speicherzustands eines ammoniakspeichernden SCR-Katalysators zu schaffen.

Diese Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Patentanspruch 1 sowie Patentanspruch 11 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen des Verfahrens sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind Gegenstand weiterer Ansprüche.

Gemäß der Erfindung wird die Änderung mindestens einer physikalischen Eigenschaft des mit dem  $\text{NH}_3$ -Speichervorgang sich verändernden SCR-Katalysatormaterials erfaßt, wobei die Messung am SCR-Katalysatormaterial selbst erfolgt, indem ein Meßaufnehmer auf das SCR-Katalysatormaterial aufgebracht oder in unmittelbaren Kontakt mit ihm gebracht wird und anhand dieser Ergebnisse der Speicherzustand, z. B. der Füllstand, bestimmt wird.

Alternativ kann ein Sensor, dessen die Funktion bestimmendes Element aus dem selben oder einem gleichen oder einem in den physikalischen Eigenschaften gleichen Werkstoff besteht (im folgenden "Stellvertreterwerkstoff" genannt), in den Abgasstrom eingebracht werden, um aus den physikalischen Eigenschaften dieses Stellvertreterwerkstoffs auf den Speicherzustand des SCR-Katalysators zu schließen. Dabei erfolgt die Messung am Stellvertreterwerkstoff selbst, indem der Stellvertreterwerkstoff auf den Meßaufnehmer aufgebracht oder in unmittelbaren Kontakt mit ihm gebracht wird.

Bei beiden Verfahrensalternativen werden somit die physikalischen Eigenschaften des SCR-Katalysatormaterials bzw. des Stellvertreterwerkstoffs selbst erfaßt. Diese Verfahren haben wesentliche Vorteile gegenüber indirekten Verfahren, bei denen aus Meßsignalen außerhalb des SCR-Katalysators bzw. des Stellvertreterwerkstoffs (z. B.  $\text{NH}_3$ -Durchbruch) auf deren Eigenschaften rückgeschlossen wird.

Dabei wird der Meßaufnehmer in der Regel unmittelbar auf dem SCR-Katalysator aufgebracht sein. Bei einigen Erfassungsmethoden, z. B. Messung des optischen Absorptions- oder Reflexionkoeffizienten, ist ein Aufbringen auf dem SCR-Katalysator naturgemäß nicht nötig oder nicht möglich. Diese Fälle sind in Anspruch 1 dadurch umschrieben, daß Meßaufnehmer und SCR-Katalysator bzw. Stellvertreterwerkstoff in unmittelbarem Kontakt miteinander gebracht werden.

In einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung erfolgt die Erfassung der physikalischen Eigenschaft an mehreren

Stellen des SCR-Katalysators, so daß eine ortsabhängige Bestimmung des Speicherzustands möglich ist.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung unter Bezugnahme auf Zeichnungen erläutert. Dabei dienen die Fig. 1 bis 5 zur Erläuterung der technischen Grundlagen, auf der die Erfindung basiert. Die Fig. 6 bis 11 zeigen erfindungsgemäße Ausführungen. Die Figur zeigen in einzelnen:

Fig. 1 zeigt schematisch einen Ausschnitt aus einem Querschnitt eines typischen SCR-Katalysators, eines sog. "Vollkatalysators".

Fig. 2 zeigt schematisch einen Ausschnitt aus einem Querschnitt eines weiteren typischen SCR-Katalysators, eines sog. beschichteten Trägerkatalysators.

Fig. 3 ist eine schematische Gesamtansicht des Katalysators.

Fig. 4 skizziert schematisch die bei der selektiven Ammoniak-Reduktion am SCR-Katalysator ablaufenden Vorgänge.

Fig. 5a und 5b zeigen exemplarisch die über der Katalysatorlänge adsorbierte  $\text{NH}_3$ -Masse für zwei unterschiedliche Katalysatortemperaturen.

Fig. 6 zeigt eine mögliche Anordnung von Meßaufnehmern am Katalysator gemäß der Erfindung.

Fig. 7a zeigt eine weitere mögliche besonders einfache Anordnung von Meßaufnehmern am Katalysator gemäß der Erfindung. Fig. 7b ist eine perspektivische Darstellung von Fig. 7a, die der näheren Erläuterung dient.

Fig. 8 zeigt die Anordnung zweier Füllstandssensoren am Katalysatoreintritt und -ende gemäß der Erfindung und das über der Katalysatorlänge unterschiedliche Füllstandsniveau eines teilweise gefüllten Katalysators.

Fig. 9 zeigt die Schnittzeichnung einer beispielhaften Anordnung zur Messung der komplexen Impedanz eines Stellvertreterwerkstoffes, die zusätzlich zum Katalysator im Abgasstrang vorhanden ist, gemäß der Erfindung.

Fig. 10 zeigt die Schnittzeichnung einer beispielhaften Anordnung zur Messung der Thermokraft eines Stellvertreterwerkstoffes, die zusätzlich zum Katalysator im Abgasstrang vorhanden ist, gemäß der Erfindung.

Fig. 11 zeigt die Schnittzeichnung einer beispielhaften Anordnung zur Messung der Adsorptionsmenge eines Stellvertreterwerkstoffes, die zusätzlich zum Katalysator im Abgasstrang vorhanden ist gemäß der Erfindung.

Gemäß Fig. 6 werden auf einen Katalysator 12 zwei Elektroden 52, 54 angebracht. Diese Elektroden, die vorzugsweise aber nicht notwendigerweise porös und gasdurchlässig ausgeführt sind, sind in der gezeigten Ausführung an zwei gegenüberliegenden Katalysatorwänden planar angeordnet. Sie bilden einen verlustbehafteten Kondensator, der mit Hilfe der elektrischen Anschlüsse 56 und 58 vermessen werden kann. Die komplexe Impedanz  $Z$  zwischen den beiden Anschlüssen 56 und 58 stellt dann ein Maß für den Beladungszustand des Katalysators dar. Falls es die Genauigkeit erfordert, kann noch auf weitere, meistens sowieso vorhandene Meßsignale, wie Abgastemperatur, Katalysatortemperatur, Luftzahl  $\lambda$ , Drehzahl, Lastmoment oder Luftmassenstrom zurückgegriffen werden, um mit Hilfe dieser Meßwerte den Beladungszustand des Katalysators zu bestimmen und um damit die Reduktionsmitteldosierung zu berechnen und zu steuern.

Die komplexe elektrische Impedanz  $Z$  ist in der vorliegenden Anmeldung so definiert, daß sie auch den elektrischen Gleichstromwiderstand miteinschließt. Die komplexe elektrische Impedanz  $Z$  in diesem Sinne ist definiert als Summe aus dem Realteil  $\text{Re}(Z)$  und dem Imaginärteil  $\text{Im}(Z)$  der komplexen Impedanz  $Z$ . Die elektrische Impedanz  $Z$  ändert sich mit der angelegten Meßfrequenz. Als Frequenzbe-

reich eignet sich der Bereich zwischen 0 Hz (Gleichspannung) und einer oberen Grenzfrequenz, bei der die der Meßfrequenz entsprechende Wellenlänge wesentlich kleiner als die Abmessungen der Meßanordnung ist. Vorzugsweise wird man eine geeignete Meßfrequenz auswählen und bei dieser Frequenz die komplexe Impedanz aus Realteil und Imaginärteil bestimmen, oder ein aus beiden oder einem von diesen beiden Größen abgeleitetes Meßsignal aufnehmen. Typische Meßgrößen können sein: der Betrag der komplexen Impedanz  $|Z|$ , der Gleichstromwiderstand, die Kapazität, die Verstimmung einer elektrischen Brückenschaltung, der Verlustfaktor oder die Verstimmung eines Schwingkreises.

Alternativ können die Elektroden auch aus einer wie auch immer gearteten Struktur bestehen, die es erlaubt, die elektrischen Eigenschaften des Katalysatormaterials zu diagnostizieren. Fig. 7a zeigt eine auf den Katalysator aufgebrachte Inter-Digital-Kondensator-Anordnung 52, die den Vorteil hat, daß nur auf einer Seite eine Elektrodenanordnung aufgebracht werden muß. Die Kontaktierung mit den Zuleitungen 66 und 68 kann dann ebenfalls von einer Seite erfolgen. Fig. 7b verdeutlicht dies durch die perspektivische Darstellung. In Fig. 7b ist nur die Inter-Digital-Kondensator-Anordnung selbst skizziert, das Katalysatormaterial wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeichnet. Die Kontaktierung kann beispielsweise von vorne erfolgen, da die elektrischen Zuleitungen 86 und 88 gerade so lang gewählt worden sind, daß sie bis zur Vorderkante des Katalysators reichen.

Ebenfalls möglich ist eine Anordnung eines Meßwertaufnehmers in Form einer elektrischen Leiterschleife, die sich dann anbietet, wenn das Katalysatormaterial genügend verlustbehaftet und genügend elektrisch leitfähig ist.

Es können auch an mehreren Orten des Katalysators Meßaufnehmer angebracht werden, so daß eine Bestimmung des Beladungszustand nicht nur über der Zeit sondern auch über dem Ort möglich ist. Dabei kann sowohl die Belegung entlang des Abgasstromes, d. h. nach Fig. 3 in z-Richtung erfolgen oder es können Meßaufnehmer bei verschiedenen x- oder y-Werten aufgebracht werden, um die lokal veränderliche Beladungsverteilung zu messen.

In einer besonders einfach strukturierten Anordnung können zwei oder mehr Meßaufnehmer bei verschiedenen z-Werten entlang des Abgasstromes angebracht werden, wobei der erste z. B. nahe am Eingang des Katalysators und der zweite z. B. im letzten Viertel des Katalysators platziert wird, um wie in Fig. 8 skizziert, einerseits die Adsorptionsmenge im gesättigten Zustand (Katalysatoreintritt) und zusätzlich die Sicherheit gegen  $\text{NH}_3$ -Schlupf (nahe des Katalysatoraustritts) bestimmen zu können. Der Vergleich des tatsächlichen  $\text{NH}_3$ -Niveaus im gesättigten Zustand (Katalysatoreintritt) mit einem temperaturabhängigen Sollwert erlaubt Rückschlüsse z. B. auf den Alterungszustand oder auf Beschädigungen des Katalysators und ermöglicht eine entsprechende Anpassung der Dosiermenge, bis hin zur Notlauffunktion. Das  $\text{NH}_3$ -Niveau im Bereich des Katalysatoraustritts gibt Aufschluß über die Sicherheit gegen  $\text{NH}_3$ -Durchbruch. Wird ein temperaturabhängiger Sollwert überschritten, so ist eine Minderung der Dosiermenge unmittelbar möglich, denkbar ist darüber hinaus eine Regelung des Füllstandes in engen Grenzen um den vorgegebenen Sollwert.

In einem weiteren Ausführung wird nicht der Katalysator selbst mit Meßaufnehmern (z. B. mit Elektroden versehen), sondern es wird ein Sensor, dessen die Funktion bestimmendes Element aus einem Stellvertreterwerkstoff besteht, in den Katalysator eingebracht. Auch hier kann wieder ein einzelner Sensor oder es können mehrere örtlich verteilte Sen-

soren eingebracht werden. Fig. 9 zeigt die Schnittzeichnung einer beispielhaften Anordnung zur Messung der komplexen Impedanz des Stellvertreterwerkstoffes, die zusätzlich zum Katalysator im Abgasstrang vorhanden ist. Der grundsätzliche Aufbau der Anordnung gleicht den Anordnungen in der EP 0 426 989 A1 oder US 5,143,696 oder in [4]. Auf einen Transducer 90, bestehend aus Heizer 98 auf der Unterseite eines Substrates 92, – vorzugsweise aus Keramik, Quarz oder aus Silizium –, und geeigneter Elektrodenstruktur 94 (vorzugsweise in einer Inter-Digital-Struktur) auf der Oberseite des Substrates, wird eine Schicht 96 aufgebracht. Auf dem Transducer 90 angebrachte Leitungen erlauben es, die elektrische Impedanz zu messen. Die Anordnung wird in ein geeignetes Gehäuse eingebaut und wie oben beschrieben im Abgasstrang positioniert. Im Gegensatz zu den oben genannten Literaturstellen besteht die Schicht 96 nicht aus einem gaselektiven Werkstoff, sondern aus dem Stellvertreterwerkstoff für den SCR-Katalysator. Daher kann mit Hilfe einer derartigen Anordnung der Beladungszustand detektiert werden. Bei Bedarf können auch mehrere solcher Anordnungen an verschiedenen Orten in den Katalysator eingebracht werden. Es gelten hierzu die oben angegebenen Erläuterungen.

Die elektrische Heizung 98 besteht z. B. aus 100 nm bis 20 µm dicken Bahnen aus Metall, z. B. Platin. Das Stellvertretermaterial 96 weist z. B. eine Schichtdicke zwischen 100 nm und 1000 µm auf.

Die Elektrodenstruktur 94, z. B. aus einem Metall, weist technologieabhängig z. B. eine Schichtdicke von 100 nm bis 100 µm auf.

Um die physikalischen Eigenschaften des Katalysators, die den Beladungszustand charakterisieren, messen zu können, können auch andere elektrische Meßgrößen, Verwendung finden, z. B. der Seebeckkoeffizient (auch Thermokraft genannt), oder der Temperaturgang der o. g. elektrischen Größen.

Weitere beispielhafte nichtelektrische Meßgrößen, die Verwendung finden können, sind der optische Brechungsindex, der optische Absorptions- oder Reflexionskoeffizient oder die Massen- oder Volumenänderung.

Die Aufsicht einer beispielhaften Anordnung, wie der Beladungszustand mittels Thermokraftmessung detektiert werden kann, ist in Fig. 10 skizziert. Auf einen Transducer 100, bestehend aus einer nicht dargestellten Heizung auf der Unterseite eines elektrisch isolierenden Substrates 102 (vorzugsweise aus Keramik, Quarz oder aus Silizium) und aus Thermoelementen 104, 106, 108, 110 auf der Oberseite des Substrates, wird eine Schicht aus dem Stellvertreterwerkstoff 101 aufgebracht. Die elektrische Heizung besteht z. B. aus 100 nm bis 100 µm dicken Bahnen aus Metall. Die metallischen Leiter 104 und 106 bzw. 108 und 110 sind an den Kontaktstellen elektrisch miteinander verbunden und bilden je ein Thermoelementpaar. Typische geeignete Materialkombinationen für die Thermoelementpaare sind NiCr/Ni oder Pt/PtRh. Auf dem Transducer 100 angebrachte Leitungen erlauben es, die Spannungen  $U_1$  (Spannung zwischen 108 und 110) und  $U_2$  (Spannung zwischen 104 und 106) zu messen. Die Anordnung wird in ein geeignetes Gehäuse eingebaut und so im Abgasstrang positioniert, daß die Schicht aus dem Stellvertreterwerkstoff 101 dem Abgas ausgesetzt ist. Die Heizerstruktur wird so ausgelegt, daß sich an den Kontaktstellen der beiden Thermoelementpaare unterschiedliche Temperaturen ergeben. Die Differenz der Spannungen  $U_1$  und  $U_2$  ist – sofern sich die Temperaturen an den Kontaktstellen nicht zu sehr unterscheiden – proportional zur Temperaturdifferenz  $\Delta T$  an den Kontaktstellen. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich aus der gewählten Materialkombination. Die Spannung  $U_3$  (Spannung zwischen 106

und 110) ist eine lineare Funktion der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und der Thermokraft der Stellvertretererschicht 101, die ein Materialparameter ist. Daher kann auch mit Hilfe einer derartigen Anordnung der Beladungszustand detektiert werden.

Die durch die Adsorptions-Desorptionszyklen verursachte Massenänderung des Speichermaterials kann mittels piezoelektrischer Sensoren gemessen werden. Hierzu können beispielsweise Quarzmikrowaagen verwendet werden. Ein möglicher Aufbau ist in Fig. 11 skizziert. Dabei sind die Anregungselektroden 112 und 114 eines z. B. AT-geschnittenen Schwingquarzes 111 (Dickenscherschwinger) mit dem Stellvertreterwerkstoff 116 und 117 einseitig oder beidseitig zu beschichten. Die Änderung der Masse, hervorgerufen durch Ad- bzw. Desorption der zu speichernden Gase im Stellvertreterwerkstoff, bewirkt eine Änderung der die mechanischen Eigenschaften des Quarzes charakterisierenden elektrischen Ersatzschaltbildparameter des Quarzzweipols zwischen den elektrischen Anschlüssen 113 und 115. Die sich ebenfalls ändernde mechanische Resonanzfrequenz des Schwingquarzes kann ebenfalls als Meßsignal genutzt werden. Hierzu ist der Quarz als frequenzbestimmendes Glied einer Oszillatorschaltung zu verwenden. Die sich dabei ergebende Verschiebung der Oszillationsfrequenz ist proportional der Massenänderung der den Quarz benetzenden Schicht aus dem Stellvertreterwerkstoff und kennzeichnet somit den Beladungszustand des Katalysators.

Bei Beschichtung des Ausbreitungsweges der Oberflächenwelle eines Oberflächenwellen-Sensors (SAW = Surface Acoustic Wave) mit dem Stellvertreterwerkstoff ändert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle mit dem Speicherzustand des Beschichtungsmaterials. Die daraus resultierende Frequenzänderung einer SAW-Oszillator-Anordnung kann ebenfalls als Meßsignal für den Beladungszustand genutzt werden.

Die in der Anmeldung zitierte Literatur zum Stand der Technik

- [1] Lepperhoff G., Schommers J.: Verhalten von SCR-Katalysatoren im dieselmotorischen Abgas. MTZ 49, (1988), 17-21
- [2] Hühthwohl G., Li Q., Lepperhoff G.: Untersuchung der NOx-Reduzierung im Abgas von Dieselmotoren durch SCR-Katalysatoren. MTZ 54, (1992), 310-315
- [3] Maurer B., Jacob E., Weisweiler, W.: Modellgasuntersuchungen mit NH<sub>3</sub> und Harnstoff als Reduktionsmittel für die katalytische NOx-Reduktion. MTZ 60, (1999), 398-405.
- [4] Plog C., Maunz W., Kurzweil P., Obermeier E., Scheibe C.: Combustion gas sensitivity of zeolite layers an thin-film capacitors. Sensors and Actuators B 24-25 (1995) 403-406.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Speicherzustands eines ammoniakspeichernden SCR-Katalysators (12, 22), dadurch gekennzeichnet, daß die Änderung mindestens einer physikalischen Eigenschaft des mit dem NH<sub>3</sub>-Speichervorgang sich verändernden SCR-Katalysatormaterials (12, 22) erfaßt wird, wobei die Messung am SCR-Katalysatormaterial (12, 22) selbst erfolgt, indem ein Meßaufnehmer auf den SCR-Katalysator (12, 22) aufgebracht oder in unmittelbaren Kontakt mit ihm gebracht wird und anhand dieser Ergebnisse der Speicherzustand bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erfassung einer physikalischen Eigenschaft an mehreren Stellen des SCR-Katalysators

durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine elektrische Eigenschaft des SCR-Katalysators oder deren Temperaturgang erfaßt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Impedanz des SCR-Katalysators oder mindestens eine daraus abgeleitete Größe erfaßt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erfassung der Impedanz bei einer oder mehreren Frequenzen aus dem Frequenzbereich zwischen 0 Hz, d. h. Gleichspannung, und einer oberen Grenzfrequenz, bei der die der Meßfrequenz entsprechende Wellenlänge wesentlich kleiner als die Abmessungen der Meßanordnung ist, erfolgt.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Erfassung der elektrischen Impedanz mittels zweier Elektroden (56, 58) oder einer Leiterschleife oder einer Interdigitalstruktur (52) erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Erfassung der Impedanz nahe am Eingang des SCR-Katalysators durchgeführt wird, und eine weitere Erfassung – gesehen in Strömungsrichtung – im letzten Viertel des SCR-Katalysators durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Thermokraft des SCR-Katalysatormaterials erfaßt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Änderung des optischen Brechungsindex oder des optischen Absorptions- oder Reflexionskoeffizienten des SCR-Katalysators erfaßt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Massen- oder Volumenänderung des SCR-Katalysators erfaßt wird.

11. Verfahren zur Bestimmung des Speicherzustands eines ammoniakspeichernden SCR-Katalysators (12, 22), dadurch gekennzeichnet, daß ein dem SCR-Katalysatormaterial (12, 22) hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften identisches oder ähnliches Material (96, 101, 116) zusätzlich zum SCR-Katalysatormaterial (12, 22) im Abgasstrom angeordnet wird, und die Änderung mindestens einer physikalischen Eigenschaft dieses mit dem NH<sub>3</sub>-Speichervorgang sich verändernden Stellvertreterwerkstoffs (96, 101, 116) erfaßt wird, wobei die Messung am Stellvertreterwerkstoff selbst erfolgt, indem der Stellvertreterwerkstoff (96, 101, 116) auf den Meßaufnehmer aufgebracht oder in unmittelbaren Kontakt mit ihm gebracht wird und anhand dieser Ergebnisse der Speicherzustand des SCR-Katalysators (12, 22) bestimmt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Erfassung einer physikalischen Eigenschaft an mehreren Stellen des Stellvertreterwerkstoffs durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine elektrische Eigenschaft des Stellvertreterwerkstoffs oder deren Temperaturgang erfaßt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Impedanz des Stellvertreterwerkstoffs oder mindestens eine daraus abgeleitete Größe erfaßt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Erfassung der Impedanz bei einer oder mehreren Frequenzen aus dem Frequenzbereich

zwischen 0 Hz, d. h. Gleichspannung, und einer oberen Grenzfrequenz, bei der die der Meßfrequenz entsprechende Wellenlänge wesentlich kleiner als die Abmessungen der Meßanordnung ist, erfolgt.

16. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßaufnehmer zur Erfassung der komplexen elektrischen Impedanz folgendermaßen aufgebaut ist: er umfaßt ein Substrat (92), auf dessen einen Flachseite eine Leiter- oder Elektrodenstruktur (94) aufgebracht ist, und auf dessen anderer Flachseite eine elektrische Heizung (98) aufgebracht ist, wobei auf der mit der Leiter- oder Elektrodenstruktur (94) versehenen Flachseite der Stellvertreterwerkstoff (96) aufgebracht ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Leiter- oder Elektrodenstruktur (94) eine Interdigitalstruktur ist.

18. Vorrichtung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (92) aus Silizium, Quarz oder aus einer Keramik besteht, und die elektrische Heizung (98) 100 nm bis 50 µm dicke Bahnen aus Metall aufweist, und die Leiter- oder Elektrodenstruktur (94) aus Metall besteht und eine Schichtdicke zwischen 100 nm und 100 µm besitzt und der Stellvertreterwerkstoff (96) eine Schichtdicke zwischen 100 nm und 1000 µm aufweist.

19. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Änderung der Thermokraft des Stellvertreterwerkstoffs erfaßt wird.

20. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßaufnehmer zur Erfassung der Thermokraft folgendermaßen aufgebaut ist: er umfaßt ein Substrat (102), auf dessen einer Flachseite eine elektrische Heizung aufgebracht ist, und auf dessen anderer Flachseite der Stellvertreterwerkstoff (101) sowie mindestens zwei Thermoelementpaare (104, 106, 108, 110) aufgebracht sind.

21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (102) aus Silizium, Quarz oder aus einer Keramik besteht, und die elektrische Heizung 100 nm bis 100 µm dicke Bahnen aus Metall aufweist.

22. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Änderung des optischen Brechungsindex oder des optischen Absorptions- oder Reflexionskoeffizienten des Stellvertreterwerkstoffs erfaßt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Massen- oder Volumenänderung erfaßt wird.

24. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßaufnehmer zur Erfassung der Massenänderung des Stellvertreterwerkstoffs folgendermaßen aufgebaut ist: er umfaßt ein Schwingquarzkristall (111), auf dem beidseitig elektrische Anregungselektroden (112, 114) aufgebracht sind, wobei zumindest auf einer Anregungselektrode der Stellvertreterwerkstoff (116, 117) aufgebracht ist.

25. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßaufnehmer zur Aufnahme der Massenänderung des Stellvertreterwerkstoffs folgendermaßen aufgebaut ist: der schichtförmige Stellvertreterwerkstoff bildet innerhalb eines Oberflächenwellensensors den Aus-

breitungsweg einer Oberflächenwelle.

---

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

Fig. 9

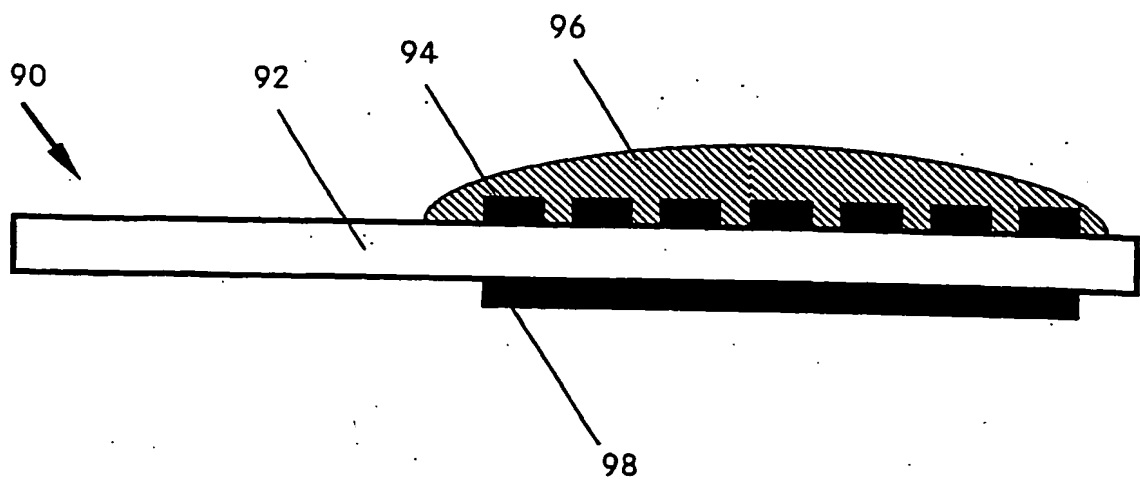


Fig. 10

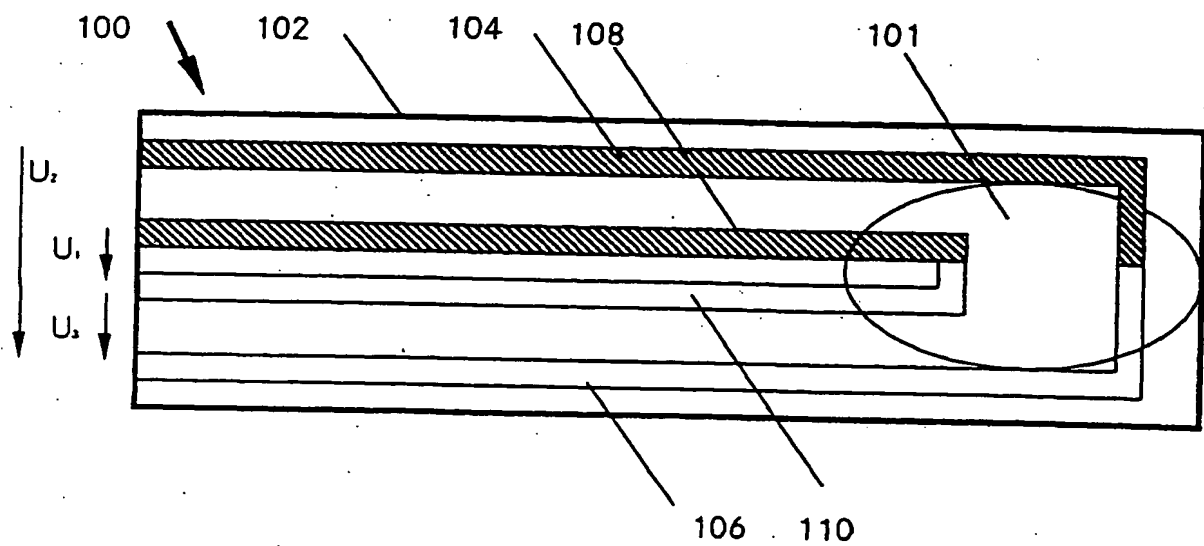




Fig. 1

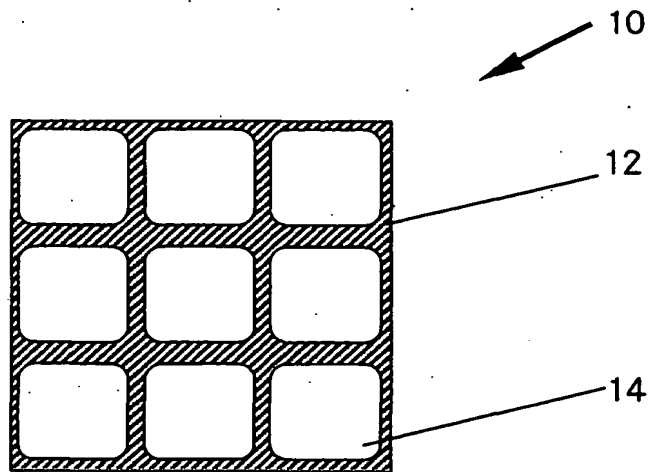


Fig. 2

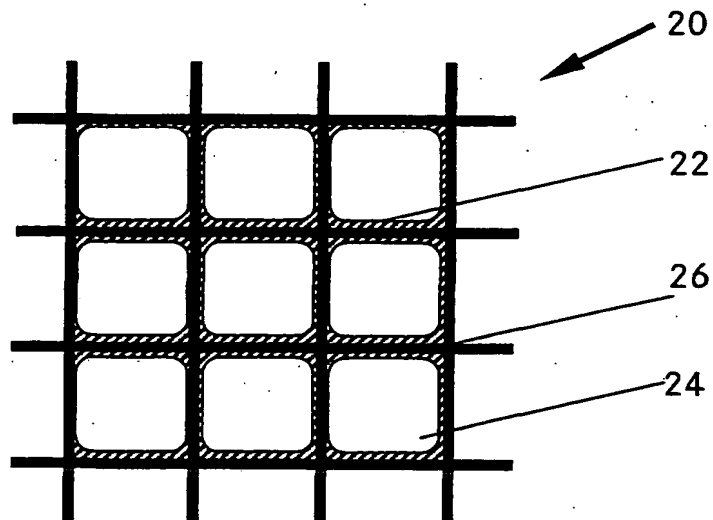


Fig. 3

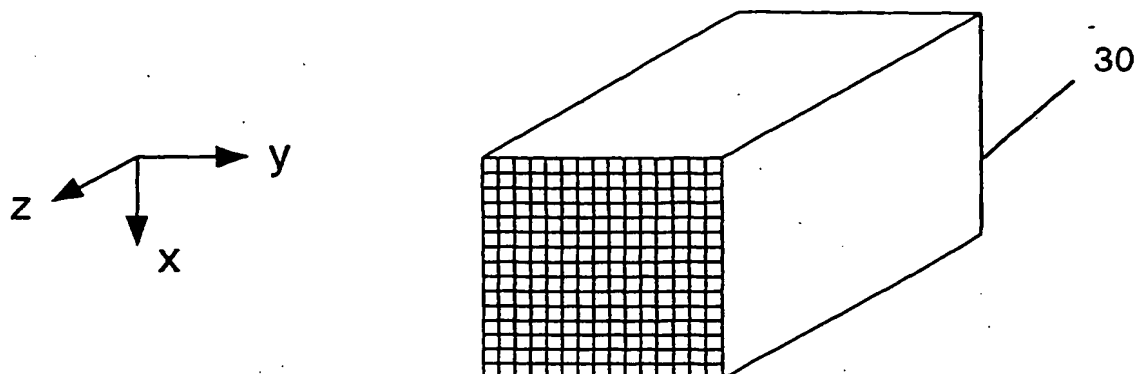
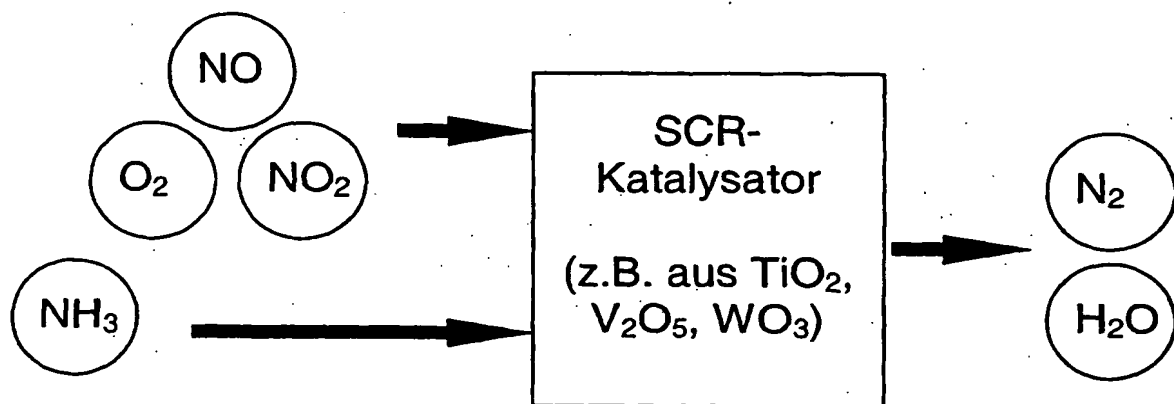


Fig. 4



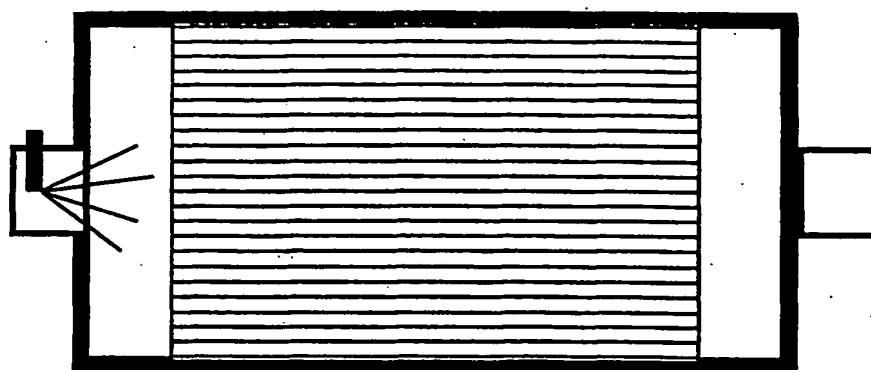


Fig. 5a

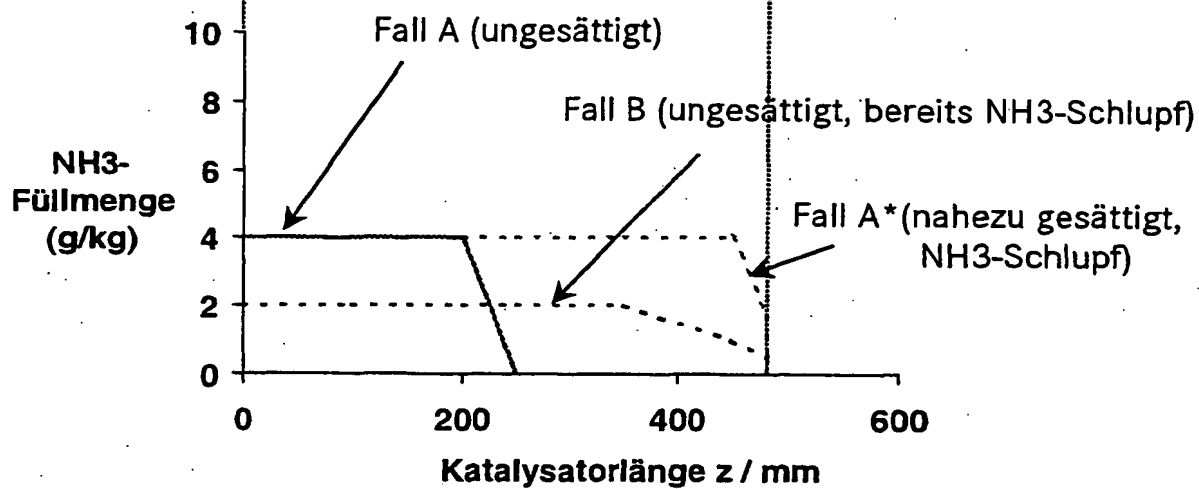


Fig. 5b

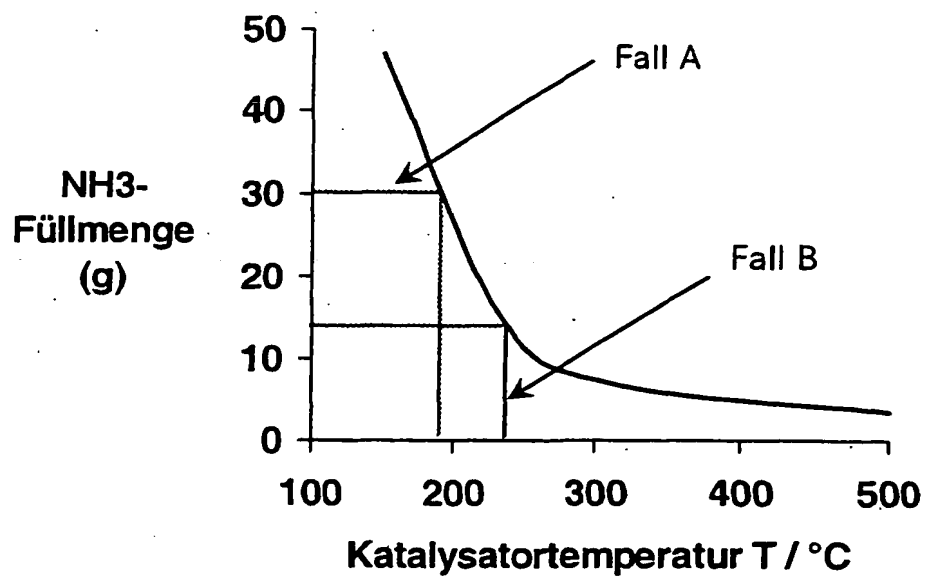


Fig. 6

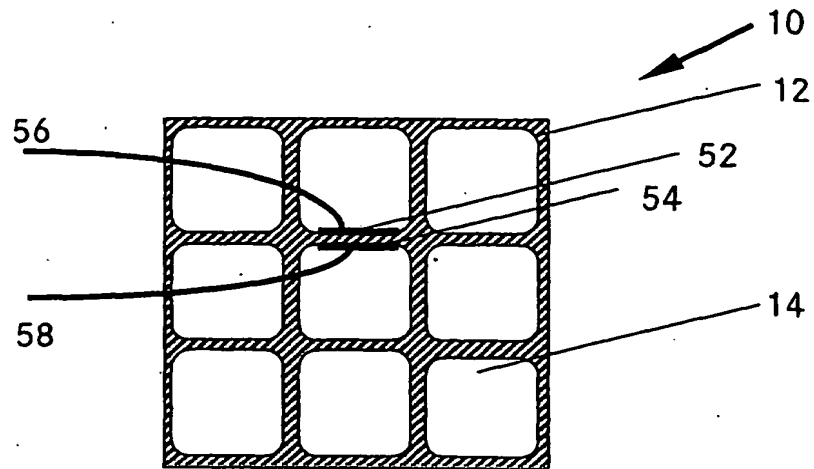


Fig. 7a

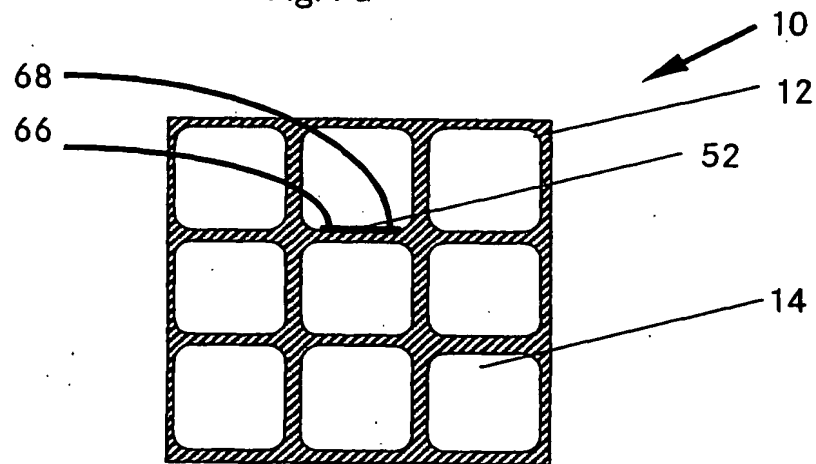


Fig. 7b

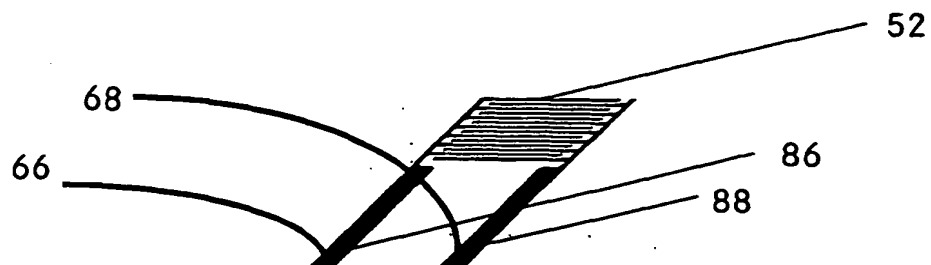


Fig. 8

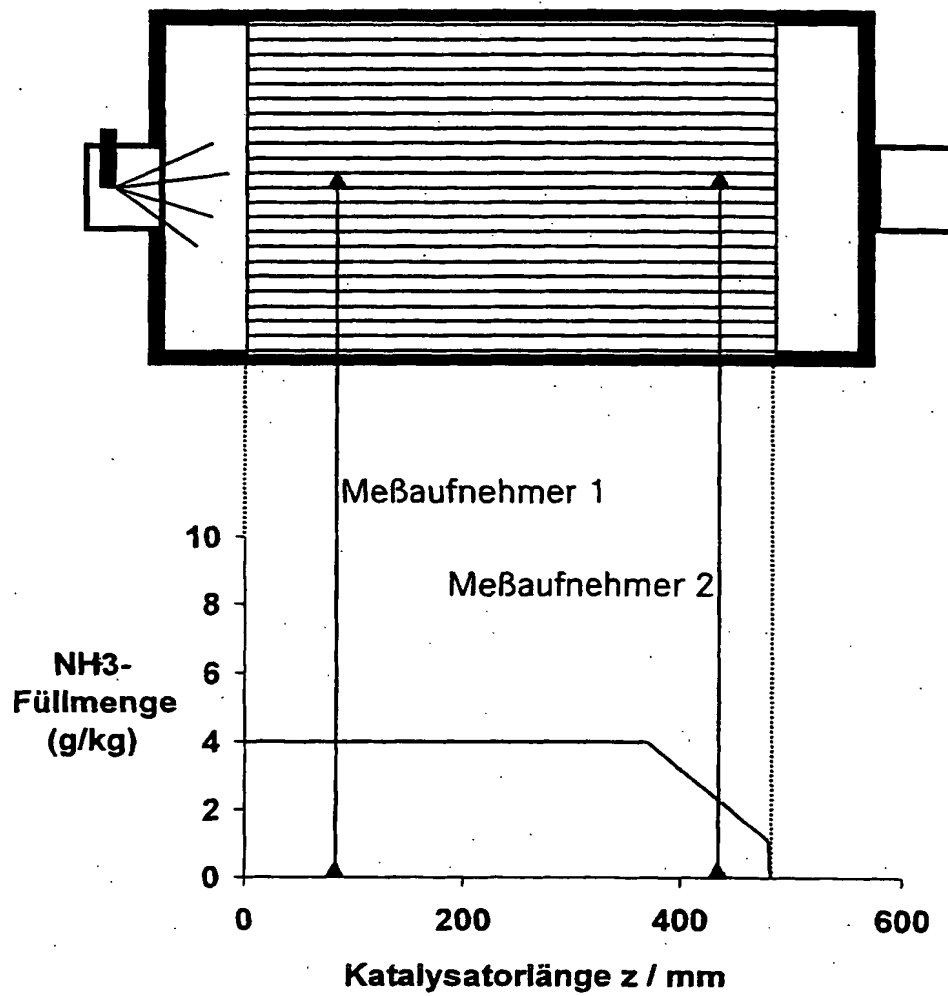


Fig. 11

